

Corr. to US 6,740,312 B2

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09D 17/00

C09C 1/36 C01G 23/053

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97192296.9

[43]公开日 1999年3月17日

[11]公开号 CN 1211272A

[22]申请日 97.2.12 [21]申请号 97192296.9

[30]优先权

[32]96.2.15 [33]FR [31]96/01850

[86]国际申请 PCT/FR97/00266 97.2.12

[87]国际公布 WO97/30130 法 97.8.21

[85]进入国家阶段日期 98.8.14

[71]申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 T·肖邦 D·迪普伊

C·威利米

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 二氧化钛颗粒

[57]摘要

本发明涉及粒径至多 100 毫微米的锐钛矿型二氧化钛颗粒,所述颗粒覆盖一层一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物,这些颗粒的 BET 比表面是至少 70 米²/克,而密度为约 2.2。本发明还涉及这些颗粒的制备方法以及它们作为抗紫外线剂的应用,尤其是在制备化妆品、漆、涂料制剂中和在塑料中的应用。

权 利 要 求 书

1、粒径至多为 100 毫微米的锐钛矿型二氧化钛颗粒，其特征在于这些颗粒至少部分地被覆盖一层至少一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物，其特征还在于这些颗粒的 BET 比表面是至少 $70 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，而密度为约 2.2。

2、根据权利要求 1 的颗粒，其特征在于一种或多种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物与二氧化钛重量比是至多 60 % (重量)。

3、根据权利要求 1 或 2 的颗粒，其特征在于它们至少部分地覆盖一层二氧化硅或呈单一或混合形式的氢氧化铝或氢氧化氧铝。

4、根据权利要求 2 的颗粒，其特征在于它们覆盖一层二氧化硅和氢氧化铝或氢氧化氧铝，其含量以二氧化钛计为 15 % SiO_2 和 5 % Al_2O_3 。

5、根据上述权利要求中任一项的颗粒，其特征在于它们呈分散体状。

6、根据权利要求 5 的颗粒，其特征在于这些颗粒在液相中的分散指数是至多 0.5。

7、根据权利要求 5 或 6 的颗粒，其特征在于该分散体的液相含水。

8、根据权利要求 7 的颗粒，其特征在于该分散体的电导率是至多 3 毫西。

9、根据权利要求 5-7 中任一项的颗粒，其特征在于分散体干提取物是至少 35 % (重量)，其特征还在于所述分散体粘度是至多 1000 mPa.s. 。

10、根据权利要求 1-4 中任一项的颗粒，其特征在于它们被附聚，并呈粉末状。

11、权利要求 1-10 中任一项的颗粒的制备方法，其特征在于在锐钛矿型二氧化钛颗粒表面沉淀至少一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物，该二氧化钛的粒径是至多 100 毫微米、BET 比表面是至少 $200 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，而密度是约 2.5。

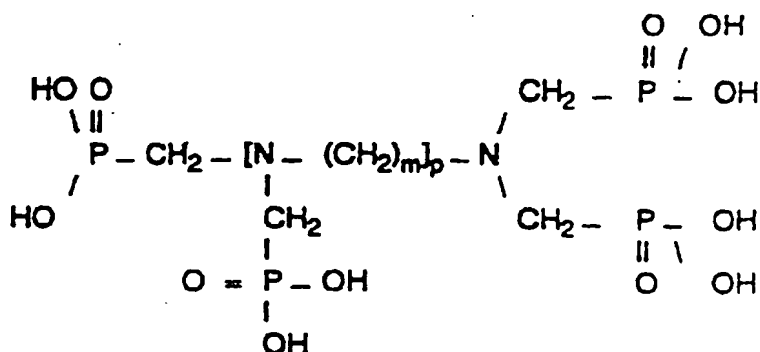
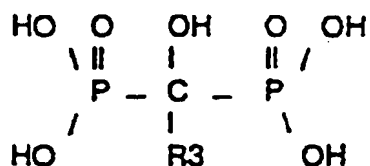
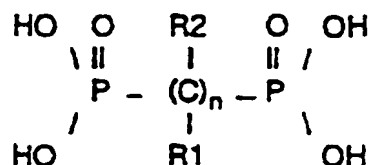
12、根据权利要求 11 的制备方法，其特征在于在至少一种化合物 B 存在下，在通过水解至少一种钛化合物 A 而得到的二氧化钛颗粒表面沉淀

至少一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物，所述化合物 B 选自：

(i)具有以下特征的酸：

- 或者有一个羧基基团和至少两个羟基和/或胺基基团，
- 或者有至少两个羧基基团和至少一个羟基和/或胺基基团，

(ii)具有以下化学式的有机磷酸：



式中 n 和 m 是 1-6 的整数，p 是 0-5 的整数，R1、R2 和 R3 可以相同或不同，它们代表羟基、氨基、芳烷基、芳基、烷基或氢，

(iii)可在酸性介质中释放硫酸根离子的化合物，

(iv)上述酸的盐，

而这种水解是下述条件下进行的：在具有粒径至多 5 毫微米的锐钛矿型二氧化钛晶种存在下，晶种中以 TiO_2 表示的钛与在加入晶种之前水解介质中以 TiO_2 表示的钛的重量比是 0.01-3 %。

13、根据权利要求 12 的方法，其特征在于钛化合物 A 是氯氧化钛。

14、根据权利要求 12 或 13 的方法，其特征在于化合物 B 是柠檬酸。

15、权利要求 1-9 中任一项的颗粒作为抗紫外线剂的用途。

16、权利要求 14 的在化妆品、漆、涂料配方中和在塑料中的应用。

17、抗紫外线化妆品组合物，其特征在于它含有权利要求 1-10 中任一项的二氧化钛颗粒，其量是在所述组合物中二氧化钛含量为至少 1 % (重量)，优选地是至多 25 % (重量)。

说明书

二氧化钛颗粒

本发明涉及新的具有抗紫外线特性，具体地可以用于化妆品配方中的锐钛矿型二氧化钛颗粒。

人们已经知道，二氧化钛在大量的应用中，具体在化妆品、涂料、塑料等应用中用作抗紫外线剂。

在这些应用中，二氧化钛通常呈粒径小于 100 毫微米的颗粒形式分散在水相或有机相中。

使用这些二氧化钛颗粒分散体所产生的问题往往是由其不稳定性引起的。为了控制它们的稳定性，人们已经知道向其中加入分散剂，这些分散剂通常是有机聚合物。

但是，添加这些分散剂并不是一种无任何缺陷的解决办法。事实上，为了制备化妆品、涂料和塑料制剂，在二氧化钛分散体与其他产物混合时，这种分散剂可能与应用场合不相适应(稳定性、附聚、毒性等)，或者与该配方中的其他组分不相容。

因而，在这些应用中感到需要不加入分散剂而依然稳定的二氧化钛颗粒分散体。

因此，本发明的一个目的是提供不含有分散剂的稳定的二氧化钛颗粒分散体。

为此目的，本发明涉及粒径至多 100 毫微米的锐钛矿型二氧化钛颗粒，所述颗粒至少部分地被一层至少一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物(oxohydroxyde)所覆盖，其 BET 比表面至少 $70 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，而密度约 2.2。

为此目的，本发明还涉及制备这些颗粒的方法，在该方法中，在锐钛矿型二氧化钛颗粒表面上沉淀至少一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物，其粒径至多 100 毫微米，BET 比表面至少 $200 \text{ 米}^2/\text{克}$ ，而密度约 2.5。

最后，本发明还涉及这些颗粒在化妆品、涂料或漆配方和塑料中作为抗紫外线剂的应用；更具体地，本发明涉及一种含有本发明颗粒的抗-紫外线化妆品组合物，其含量导致所述组合物中二氧化钛含量为至少 1 % (重

量), 优选地至多 25 % (重量)。

本发明颗粒分散体的优点还在于在不加入分散剂时在很宽的 pH 范围内都非常稳定。

它们在保持稳定的同时, 还具有很高的干提取物含量, 并具有低的粘度, 具体地低于 1000 mPa·s。

此外, 观察到甚至当这些分散体与一种配方中的组分, 例如化妆品配方中的组分, 混合在一起时, 依然保持了同样的分散指数。

通过阅读下述说明和实施例, 可更清楚地体会到本发明的其他特点、细节和优点。

本发明首先涉及粒径至多 100 毫微米的锐钛矿型二氧化钛颗粒, 所述颗粒至少部分地被一层至少一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物所覆盖, 所述颗粒的 BET 比表面至少 70 米²/克, 密度约为 2.2。

本发明颗粒是以大部分为锐钛矿晶体结构的二氧化钛为主要成分的。

“大部分”表示涂层二氧化钛颗粒中的锐钛矿比率应大于 50 % (质量)。优选地, 涂层颗粒中锐钛矿比率大于 80 %。采用 X 射线衍射测量结晶度和结晶相的性质。

这些颗粒的平均直径至多是 100 毫微米, 优选地至少 25 毫微米, 更优选地是 50-70 毫微米。这种直径是采用透射电子显微镜(TEM)测量的。

本发明颗粒的 BET 比表面至少是 70 米²/克, 优选地至少是 100 米²/克。

BET 比表面应理解是根据在期刊“美国化学会志”, 60, 309(1938)中所述 Brunauer-Emmett-Teller 方法建立的 ASTM 标准 D 3663-78, 由氮吸收测定的比表面。为了测量本发明颗粒的比表面, 当这些颗粒呈分散体形式时, 必须采用如下测量方案: 该测量方案包括从分散体中除去液相, 然后在 150 °C 真空下干燥该颗粒至少 4 小时。

本发明颗粒的密度为约 2.2。“约”应理解为密度是 2.2 ± 0.2 。相对于锐钛矿型二氧化钛的常规密度 3.8 而言, 这样一个密度值是很低的。该密度是用比重瓶测定的。

本发明颗粒至少部分地被一层以至少一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物为主要成分的无机层所覆盖。这些金属氧化物、氢氧化物或氧

合氢氧化物可以具体选自 SiO_2 、 ZrO_2 、呈单一或混合形式的铝、锌、钛或锡的氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物。其混合形式应理解是以至少两种上述元素为主要成分的金属化合物(硅铝酸盐等)。

通常，金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物与二氧化钛的重量比是至多 60 % (重量)。该比值随着颗粒的目的应用场合不同而发生变化。当该颗粒应用在化妆品中时，该比值优选为至多 25 %，更优选地至多 20 %。

采用 X 射线荧光可测量在分散体颗粒中的金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物的量。

根据本发明的优选方式，这些颗粒至少部分地覆盖一层二氧化硅和/或呈单一或混合形式的氧化铝、氢氧化铝或氧氢氧化铝。

根据一种优选的方案，这些颗粒覆盖一层二氧化硅和氢氧化铝或氧氢氧化铝，以二氧化钛计，其含量是 30 % (重量) SiO_2 和 15 % (重量) Al_2O_3 。

根据一种更优选的方式，这些颗粒覆盖一层二氧化硅和氢氧化铝或氢氧化氧铝，以二氧化钛计，其含量为 15 % (重量) SiO_2 和 5 % (重量) Al_2O_3 是特别有意义的。

根据本发明的这种优选方式，这些颗粒呈分散体形式。

该分散体的电导率通常是至多 3 毫西。

该分散体中悬浮状固体(干提取物)比例可以是 10-60 % (重量)，优选地至少 35 %，更优选地至少 40 %。

干提取物为至少 35 % 的本发明颗粒分散体的优点是不太粘；因而，它们的粘度通常是至多 1000 mPa·s。

这种分散体在液相中的颗粒分散指数一般是至多 0.5。

通过下式可确定该分散指数：

$$I = \frac{\Phi_{84} - \Phi_{16}}{2 \Phi_{50}}$$

式中：

- Φ_{84} 是颗粒直径，其中 84 % 颗粒的直径小于 Φ_{84} ，
- Φ_{16} 是颗粒直径，其中 16 % 颗粒的直径小于 Φ_{16} ，
- Φ_{50} 是颗粒的平均直径。

采用分散体颗粒离心沉积，接着采用 Brookhaven 型 XDC 仪器，通过 X 射线测量适用于确定分散体指数的直径。

这样一个指数反映了颗粒的良好分散性。在含水分散体的情况下，该指数是在 $\text{pH} = 5.5-10$ 这样一个宽范围内得到的。尽管没有分散剂，这些分散体仍是稳定的，并且保持该指数不随时间变化。

本发明颗粒还可能被附聚而呈粉末状。由 MET 测定的附聚物粒径可以是 1-40 微米。

在进行有机处理之后，这种粉末在水中或有机介质中可能具有良好的再分散性。这种有机处理例如可以在如硬脂酸之类的脂肪酸存在下采用雾化脂肪酸金属盐方式进行，或者通过接枝三烷氧基硅烷等方式进行。

本发明还涉及这些颗粒的制备方法，该方法在于在锐钛矿型二氧化钛粉末颗粒表面沉淀至少一种金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物，该锐钛矿型二氧化钛粉末的粒径至多 120 毫微米，BET 比表面至少 200 米²/克，而密度约 2.5。

可通过以下步骤进行沉淀：

- 向具有上述特征的二氧化钛颗粒分散体中加入金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物的前体，它们通常呈盐的含水溶液形式，然后，

- 调整 pH 以便在二氧化钛颗粒上沉淀这些氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物。

一般在至少 50 °C 的温度下进行这一沉淀操作。

在沉淀二氧化硅和沉淀氢氧化铝或氢氧化氧铝的情况下，可在酸性或碱性 pH 的条件下进行沉淀操作。通过加入像硫酸之类的酸，或者同时和/或交替地加入碱性硅化合物和酸性铝化合物控制 pH。在这种情况下，pH 优选地是 8-10。

可以由如碱金属硅酸盐之类的硅盐沉淀二氧化硅。

可以由像硫酸铝、铝酸钠、碱性氯化铝或乙酸羟铝之类的铝盐中沉淀出氢氧化铝或氢氧化氧铝。

在沉淀之后，在处理后再再制成分散体之前回收和洗涤所得到的颗粒。可通过离心与洗涤，或者优选地，通过洗涤超滤实施这个步骤。洗涤水溶液的 pH 有利地是约 5.5。然后，将颗粒再分散到另一种液体介质中，

以得到二氧化钛颗粒分散体。该液体介质可以是酸性的或碱性的；优选是一种 pH 约 8-9 的碱性溶液。

为了得到本发明颗粒的粉末，一般在低于 110 °C 的温度下干燥由该方法得到的分散体。

起始锐钛矿型二氧化钛颗粒应该具有粒径至多 100 毫微米、BET 比表面至少 200 米²/克，而密度约 2.5。

起始颗粒是以主要如上所限定的锐钛矿晶体结构的二氧化钛为主要成分。

这些颗粒的平均直径是至多 100 毫微米，优选地至少 25 毫微米，更优选地 50-70 毫微米。采用透射电子显微镜(TEM)测量这种直径。

起始颗粒 BET 比表面是至少 200 米²/克，优选地是至少 250 米²/克。

以如上所限定的相同方法测定该 BET 比表面。

起始颗粒的密度约为 2.5。“约”应理解为密度是 2.5 ± 0.2 。可由以下方程式得到该密度：

$$\text{密度} = \frac{1}{(1/\rho) + V_i}$$

式中：

· ρ 是锐钛矿的密度，即 3.8，

· V_i 是由粒子内微孔的体积；可用 BJH 方法测量它。用 BJH 方法测量的体积应理解是由 Barrett-Joyner-Helenda 方法测量的体积，该方法在著作《工程师的技术》题为“多孔分散固体的组织” p. 3645-1 至 3645-13 文章中进行了描述。

为了测量本发明颗粒内微孔的体积，当这些颗粒呈分散体状时，必须按照下述测量方案进行测量：该方案在于从分散体中除去液相，然后在温度 150 °C 真空下干燥颗粒达至少 4 小时。

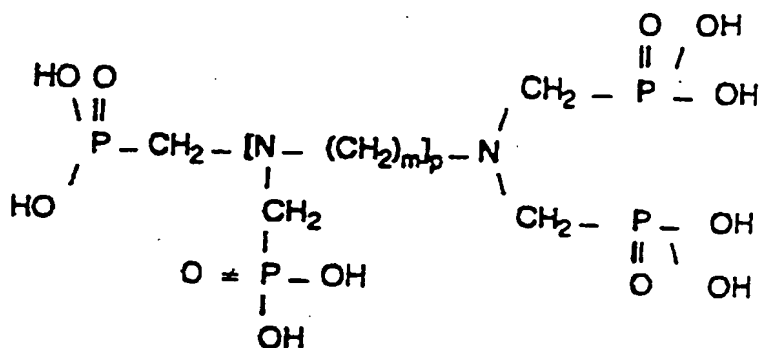
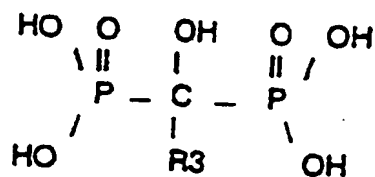
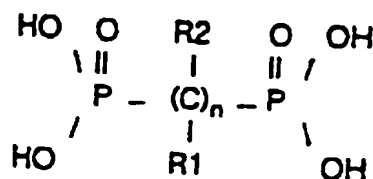
这样的颗粒可在至少一种选自如下物质的化合物 B 存在下通过水解至少一种钛的化合物 A 而得到：

(i) 具有以下特征的酸：

- 或者有一个羧基基团和至少两个羟基和/或胺基基团，

- 或者有至少两个羧基基团和至少一个羟基和/或胺基基团,

(ii) 具有以下化学式的有机磷酸:



式中 n 和 m 是 1-6 的整数, p 是 0-5 的整数, R_1 、 R_2 和 R_3 可以相同或不同, 它们代表羟基、氨基、芳烷基、芳基、烷基或氢,

(iii) 可在酸性介质中释放硫酸根离子的化合物,

(iv) 上述酸的盐。

而这种水解是下述条件下进行的: 在粒径至多为 8 毫微米的锐钛矿型二氧化钛晶种存在下, 晶种中以 TiO_2 表示的钛与在将晶种加入水解介质之前以 TiO_2 表示的钛的重量比是 0.01-3 %。

用于水解的起始溶液优选地完全是含水溶液; 任选地可以加入其它溶剂, 例如一种醇, 其条件是使用的钛化合物 A 和化合物 B 这时基本上溶于这种混合物。

至于钛化合物 A, 通常使用选自钛的卤化物、卤氧化物或醇盐、硫酸盐中的一种化合物, 更具体地是合成硫酸盐。

合成硫酸盐应理解是由非常纯的氯化钛溶液通过离子交换或通过硫酸与钛的醇盐反应制备的硫酸氧钛溶液。

优选地用卤化钛或卤氧化钛类的钛化合物进行该制备。在本发明中更具体地使用的卤化钛或卤氧化钛是氟化钛、氯化钛、溴化钛和碘化钛(分别

为氟氧化钛、氯氧化钛、溴氧化钛和碘氧化钛)。

根据一种特别优选的方式，该钛化合物是氯氧化钛 TiOCl_2 。

在待水解溶液中钛化合物 A 的量并不关键。

初始溶液还含有至少一种如上所定义的化合物 B。作为本发明范围内非限制性化合物 B 的实例，具体可列举如下：

- 羟基多元羧酸，更具体地是羟基二羧酸或羟基三羧酸，例如柠檬酸、马来酸和酒石酸，
- (多羟基)一元羧酸，例如像葡庚糖酸和葡萄糖酸，
- 多(羟基羧酸)，例如像酒石酸，
- 二羧基氨基酸及其相应的酰胺，例如像天冬氨酸、天冬酰胺和谷氨酸，
- 羟基化的或未羟基化的单羧基氨基酸，像赖氨酸、丝氨酸和苏氨酸，
- 氨基三膦酸亚甲酯、亚乙基二氨基四膦酸亚甲酯、三亚乙基四氨基六膦酸亚甲酯、四亚乙基五氨基七膦酸亚甲酯、五亚乙基六氨基八膦酸亚甲酯，
- 二膦酸亚甲酯、1,1'-亚乙酯、1,2-亚乙酯、1,1'-亚丙酯、1,3-亚丙酯、1,6-六亚甲酯、2,4-二羟基五亚甲基-2,4-二膦酸酯、2,5-二羟基六亚甲基-2,5-二膦酸酯、2,3-二羟基亚丁基-2,3-二膦酸酯、1-羟基苄基-1,1'-二膦酸酯、1-氨基亚乙基-1,1'-二膦酸酯、羟基亚甲基二膦酸酯、1-羟基亚乙基-1,1'-二膦酸酯、1-羟基亚丙基-1,1'-二膦酸酯、1-羟基亚丁基-1,1'-二膦酸酯、1-羟基六亚甲基-1,1'-二膦酸酯。

正如已经指出的，使用所有上述酸的盐作为化合物 B 也是可能的。具体地，这些盐或者是碱金属盐，更具体地是钠盐，或者是铵盐。

这些化合物还可选自硫酸和硫酸铵或硫酸钾等。

优选地，如上所定义的化合物 B 是脂族类的含烃化合物。在这种情况下，含烃主链长度优选地不超过 15 个碳原子，更优选地不超过 10 个碳原子。优选的化合物 B 是柠檬酸。

化合物 B 的量不是关键。一般地，以钛化合物 A 的摩尔浓度计，化合物 B 的摩尔浓度是 0.2-10%，优选地是 1-5%。

最后，起始溶液含有以特定方法使用的二氧化钛晶种。

因此，在本发明中使用的二氧化钛晶种首先应该是采用 X 射线衍射测量的粒径小于 8 毫微米的二氧化钛晶种。优选地，使用粒径为 3-5 毫微米的二氧化钛晶种。

然后，晶种中存在的二氧化钛与加入晶种前水解介质中存在的钛，即由钛化合物 A 提供的并以 TiO_2 表示的钛，二者之间的重量比是 0.01-3 %。该比优选地是 0.05-1.5 %。将有关晶种的这两个条件(粒径和重量比率)与上述方法结合起来，能够精确地控制二氧化钛颗粒的最终粒径，使一定量晶种与某一粒径相联系。因而可以得到其粒径为 25-100 毫微米的颗粒。

使用呈锐钛矿型的二氧化钛晶种，以便诱导二氧化钛以锐钛矿形式沉淀。通常，由于它们的粒径小，这些晶种更确切地说以结晶不好的锐钛矿形式存在。这些晶种通常以由二氧化钛组成的含水悬浮液形式存在。它们通常可以通过用碱中和钛盐的方法以已知方式获得。

后续步骤是采用本领域技术人员已知的任何方法，一般地采用加热的方法，水解这种起始溶液。在这后一种情况下，优选地在温度高于或等于 70 °C 下进行这种水解反应。还可以首先在低于介质沸点的温度下操作，然后将水解介质保持在该沸腾温度。

一旦完成了水解反应，在二氧化钛再分散在液体介质中以得到二氧化钛分散体之前，通过将沉淀的固体与母液分离而回收所得到的二氧化钛颗粒。这种液体介质可以是酸性的或碱性的。优选地涉及一种碱性溶液，例如氢氧化钠水溶液。正是从这种分散体开始进行金属氧化物、氢氧化物或氧合氢氧化物的沉淀步骤。

根据一种特定的方案，在回收水解后所得到的颗粒之后与将其再分散之前，中和这些颗粒并进行至少一次洗涤。例如可以通过离心方法由水解得到的溶液回收这些颗粒；接着用一种碱，例如氢氧化钠或氨水溶液中和，然后将它们再分散在水溶液中而进行洗涤，最后将这些颗粒与含水洗涤相分离。在视具体情况而定进行一次或多次同样类型的洗涤之后，将这些颗粒再分散在酸性或碱性溶液中。

这些颗粒通常具有与化妆品应用相适应的很高的纯度。

最后，本发明涉及如上所述的颗粒作为抗紫外线剂的应用。它们具体地可以在化妆品、涂料或漆配方中和在塑料中用作抗紫外线剂。

在加入化妆品配方中时，这些二氧化钛分散体或粉末能够达到 SPF 指数(防晒因子)至少 20。

另外，得到的这些配方是光稳定的，即按照实施例中所确定的试验，它们在受到紫外线照射后没有变蓝。

它们在贮存时是特别稳定的，还可以观察到二氧化钛颗粒在该配方中仍保持它们的分散指数。

本发明涉及含有如上所述颗粒的抗紫外线的化妆品组合物，其量是在所述组合物中二氧化钛含量为至少 1 % (重量)，优选地是至多 25 % (重量)，更优选地是 2-10 % (重量)。

向化妆品组合物中加入具有不同粒径的颗粒是可能的。

构成本发明主题的这些组合物可以配制成许多类型的产品，例如凝胶、洗液、油或膏型的防晒产品，更通常地是被配制成化妆产品、自行晒黑剂、护肤品、净发剂、唇的全色滤色膏和许多其他相同类型的组合物。

术语化妆品组合物或配方应理解是所有的化妆品或制剂，如作为化妆品指南在 1976 年 7 月 27 日 la directive europeenne n° 76/768/CEE 附录 I (“化妆品目录”) 中描述的那些产品。

构成本发明主题的化妆品组合物可以利用一种赋形剂或几种赋形剂的混合物，这些赋形剂对该组合物中的其他组分起到稀释剂、分散剂或载体的作用，并且当该组合物在皮肤或头发上展开时，这些赋形剂还能使它们分布。

除水之外的这些赋形剂可以是液体或固体的柔润剂、溶剂、润湿剂、增稠剂或粉剂。例如可以单独或混合使用以下类型的赋形剂：

- 柔润剂，如硬脂醇、蓖麻醇酸甘油酯、油醇、鲸蜡醇、异硬脂酸异丙酯、硬脂酸、棕榈酸异丁酯、硬脂酸异鲸蜡酯、月桂酸异丙酯、月桂酸己酯、油酸癸酯、十八烷-2-醇、异鲸蜡醇、二十烷醇、二十二烷醇、棕榈酸鲸蜡酯，硅油类，如二甲基聚硅氧烷、癸二酸二正丁酯、肉豆蔻酸异丙酯、棕榈酸异丙酯、硬脂酸异丙酯、硬脂酸丁酯、聚乙二醇、羊毛脂、可可脂、棉子油、橄榄油、棕榈油、菜子油、大豆油、向日葵油、鳄梨油、杏仁油、芝麻油、椰子油、花生油、蓖麻油、矿物油、肉豆蔻酸丁酯、异硬脂酸、棕榈酸、亚油酸异丙酯、月桂基乳酸酯、油酸癸酯或肉豆蔻酸 pyristyl 酯；

- 推进剂, 如丙烷、丁烷、异丁烷、二甲醚、二氧化碳或二氧化氮;
- 溶剂, 如乙醇、二氯甲烷、异丙醇、丙酮、乙二醇一乙基醚、二甘醇一丁醚、二甘醇一乙醚、二甲亚砷、二甲基甲酰胺或四氢呋喃;
- 粉剂, 如白垩、滑石、高岭土、淀粉、树胶、胶体二氧化硅、聚丙烯酸钠、四烷基和/或三烷基铵绿土、化学改性的铝硅酸镁、有机改性的蒙脱石、水合硅酸铝、煅制二氧化硅、聚羧基乙烯、羧基甲基纤维素钠或一硬脂酸乙二醇酯。

本发明组合物通常含有 10-99 % (重量) 至少一种上述赋形剂。

优选地, 本发明组合物呈乳液形式, 在这种乳液中, 一种油状组分与乳化剂一起存在, 以便按照亲水/亲油平衡值(HLB)而生成水包油或油包水乳液。

因而, 本发明组合物可以含有一种或多种油状组分或具有油的性质的组分。

还涉及植物油或矿物油, 例如上述柔润剂表中提出的油类。还可以使用如聚二甲基硅氧烷之类的挥发性或非挥发的硅氧烷油类。

这些油状组分可以最多为 90 % 该组合物体积, 优选地是 10-80 %。

本发明组合物还可以含有一种或多种乳化剂。根据这些乳化剂的性质, 这些组合物将呈水包油或油包水乳液形式。

为了制备油包水型乳液, 选择的乳化剂的平均 HLB 应该是 1-6。为了制备水包油型乳液, 选择的乳化剂的平均 HLB 应该大于 6。在本发明组合物中这些乳化剂的量可以是 1-50 % (重量), 优选地是 2-20 % (重量)。

这些化妆品组合物还可以含有表面活性剂, 这些表面活性剂起到分散、乳化、溶解或稳定为了使这些组合物具有软化或润湿性质而使用的各种化合物。这些表面活性剂在这些组合物中以该制剂重量的 0.05-50 % 浓度使用。因而发现了阴离子、非离子、阳离子、两性离子或两性表面活性剂或这些表面活性剂的混合物, 例如:

- 阴离子表面活性剂:

· 化学式 $R-CH(SO_3M)-COOR'$ 烷基酯磺酸盐, 式中 R 代表 C_8-C_{20} 烷基, 优选地是 $C_{10}-C_{16}$ 烷基, R' 代表 C_1-C_6 烷基, 优选地是 C_1-C_3 烷基, 而 M 是碱金属阳离子(钠、钾或锂)、取代或未取代的铵(甲基、二甲基、三

甲基或四甲基铵、二甲基哌啶鎗或链烷醇胺衍生物(单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等)。可特别提及的是其中 R 基是 $C_{14}-C_{16}$ 的甲酯磺酸盐;

· 化学式 $ROSO_3M$ 的烷基硫酸盐, 式中 R 代表 $C_{10}-C_{24}$ 烷基, 优选地是 $C_{12}-C_{20}$ 烷基, 而更优选地是 $C_{12}-C_{18}$ 烷基或羟基烷基, M 代表氢原子或具有与上述相同定义的阳离子, 以及它们的氧化乙烯化(EO)和/或氧化丙烯化(PO)衍生物, 其衍生物平均具有 0.5-6 个、优选地具有 0.5-3 个 EO 和/或 PO 结构单元;

· 化学式 $RCONHR'OSO_3M$ 烷基酰胺硫酸盐, 式中 R 代表 C_2-C_{22} 烷基, 优选地是 C_6-C_{20} 烷基, R' 是 C_2-C_3 烷基, M 代表氢原子或具有与上述相同定义的阳离子, 以及它们的氧化乙烯化(EO)和/或氧化丙烯化(PO)衍生物, 其衍生物平均具有 0.5-60 EO 和/或 PO 个结构单元;

· 饱和或未饱和 C_8-C_{24} , 优选地 $C_{14}-C_{20}$ 脂肪酸盐、 C_9-C_{20} 烷基苯磺酸盐、 C_8-C_{22} 伯或仲烷基磺酸盐、烷基甘油磺酸盐、在 GB-A-1,082,179 中描述的磺化聚羧酸、链烷烃磺酸盐、N-酰基-N-烷基牛磺酸盐、烷基磷酸盐、烷基羟乙基磺酸酯、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、磺基琥珀酸盐的单酯或二酯、N-酰基肌氨酸盐、烷基苷硫酸盐或聚乙氧基羧酸盐、该阳离子是碱金属(钠、钾或锂)、取代或未取代的铵残基(甲基、二甲基、三甲基或四甲基铵、二甲基哌啶鎗等)或链烷醇胺衍生物(单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等)。

- 非离子表面活性剂:

聚氧亚烷基化的(聚乙氧基亚乙基化的、聚氧亚丙基化的或聚氧亚丁基化的)烷基酚, 其烷基取代基是 C_6-C_{12} , 并含有 5-25 个氧化亚烷基结构单元; 作为实例, 可以列举由 Rohm & Haas 公司销售的 Triton X-45、Triton X-114、Triton X-100 或 Triton X-102;

· 葡糖酰胺;

· 由 N-烷基胺衍生的甘油酰胺(US-A-5,223,179 和 FR-A-1,585,966);

含有 1-25 个氧化亚烷基(氧化亚乙基或氧化亚丙基)结构单元的聚氧化亚烷基化 C_8-C_{22} 脂族醇; 作为实例, 可以列举由 Union Carbide 公司出售的 TERGITOL 15-S-9 或 TERGITOL 24-L-6NMW, 由 Shell Chemical 公司出售的 NEODOL 45-9、NEODOL 23-65、NEODOL 45-7 或 NEODOL

45-4, 或由 Procter & Gamble 公司销售的 KYRO EOB.

由环氧乙烷与疏水化合物缩合得到的产物, 而疏水化合物由氧化丙烷与丙二醇缩合得到, 如由 BASF 公司出售的 PLURONIC.

· 如(C₁₀-C₁₈)烷基-二甲基胺氧化物或(C₈-C₂₂)烷氧基-乙基二羟基乙基胺氧化物之类的氧化胺;

· 在 US-A-4,565,647 中描述的烷基多苷及其聚氧化亚烷基化衍生物;

· C₈-C₂₀ 脂肪酰胺;

· 乙氧基化脂肪酸;

· 乙氧基化酰胺、胺或酰胺基胺;

- 两性离子表面活性剂:

· 烷基三甲基磺基甜菜碱, 脂肪酸与蛋白质水解产物的缩合产物, 烷基 amphi 丙酸酯或烷基 amphi 二丙酸酯, 烷基磺基甜菜碱, 两性烷基聚胺衍生物, 如由 RHONE POULENC 公司出售的 AMPHIONIC XL[®], 或由 BEROL NOBEL 出售的 AMPHOLAC 7T/X[®]和 AMPHOLAC 7C/X[®], 都用于降低由其他表面活性剂, 主要是阴离子表面活性剂所引起的刺激。

还可以使用选自下表的乳化剂:

乳化剂的化学名	商品名	HLB
脱水山梨糖醇三油酸酯	Arlacel 85	1.8
脱水山梨糖醇三硬脂酸酯	Span 65	2.1
甘油单油酸酯	Aldo MD	2.7
甘油单硬脂酸酯	Atmul 84S	2.8
甘油单月桂酸酯	Aldo MC	3.3
脱水山梨糖醇倍半油酸酯	Arlacel 83	3.7
脱水山梨糖醇单油酸酯	Arlacel 80	4.3
脱水山梨糖醇单硬脂酸酯	Arlacel 60	4.7
聚氧乙烯硬脂基醚	Brij 72	4.9
由蜂蜡得到的聚氧乙烯山梨糖醇	G-1702	5
聚二异硬脂酸-3-甘油酯	Plurol Diisostearic	6
PEG 200 二月桂酸酯	Emerest 2622	6.3
脱水山梨糖醇一棕榈酸酯	Arlacel 40	6.7

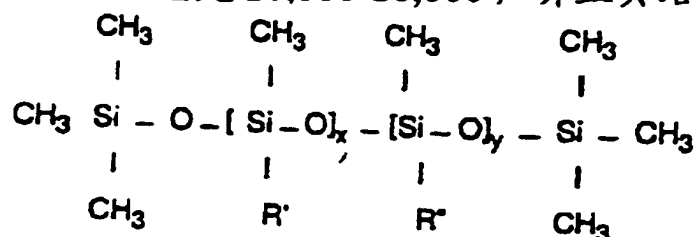
PEG 200 单硬脂酸酯	Tegester PEG 200 MS	8.5
脱水山梨糖醇单月桂酸酯	Arlacel 200	8.6
PEG 400 二油酸酯	Tegester PEG 400-DO	8.8
聚氧乙烯(5)单硬脂酸酯	Ethofat 60-16	9.0
聚氧乙烯(4)脱水山梨糖醇 单硬脂酸酯	Tween 61	9.6
聚氧乙烯(4)月桂基醚	Brij 30	9.7
聚氧乙烯(5)脱水山梨糖醇单油酸酯	Tween 81	10.0
PEG 300 单油酸酯	Neutronyx 834	10.4
聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇三硬脂酸酯	Tween 65	10.5
聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇三油酸酯	Tween 85	11.0
聚氧乙烯单硬脂酸酯	Myrj 45	11.1
PEG 400 单油酸酯	Emerest 2646	11.7
PEG 400 单硬脂酸酯	Tegester PEG 400	11.9
聚氧乙烯(10)单油酸酯	Ethofat 0/20	12.2
聚氧乙烯(10)硬脂基醚	Brij 76	12.4
聚氧乙烯(10)鲸蜡基醚	Brij 56	12.9
聚氧乙烯(4)脱水山梨糖醇单月桂酸酯	Tween 21	13.3
PEG 600 单油酸酯	Emerest 2660	13.7
PEG 1000 二月桂酸酯	Kessco	13.9
由羊毛脂得到的聚氧乙烯山梨糖醇	G-1441	14.0
聚氧乙烯(12)月桂基醚	Ethosperse LA-12	14.4
PEG 1500 二油酸酯	Pegospense 1500	14.6
聚氧乙烯(14)月桂酸酯	Arosurf HFL-714	14.8
聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇单硬脂酸酯	Tween	14.9
聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇单油酸酯	Tween 80	15.0
聚氧乙烯(20)硬脂基醚	Brij 78	15.3
聚氧乙烯(20)脱水山梨糖醇单棕榈酸酯	Tween 40	15.6
聚氧乙烯(20)鲸蜡基醚	Brij 58	15.7
聚氧乙烯(25)氧化丙烯	Monostearate G-2162	16.0

聚氧乙烯(20)山梨糖醇单月桂酸酯	Tween 20	16.7
聚氧乙烯(23)月桂基醚	Brij 35	16.9
聚氧乙烯(50)单硬脂酸酯	Myrj 53	17.9
PEG 4000 单硬脂酸酯	Pegospense 4000 MS	18.7

本发明组合物可以含有水，其含量可以最高为 80 % (体积)，优选地是 5-80 %。

本发明组合物还可以含有高分子量的硅氧烷表面活性剂，它可以被用于代替上述那些乳化剂。

这种乳化剂可是一种高分子量的聚二甲基硅氧烷，其聚氧化亚乙基和/或聚氧化亚丙基链的分子量是 10,000-50,000，并且其结构如下：



式中：

- R' 和 R'' 基团选自 H、C₁-C₁₈ 烷基和 [CH₂CH₂O]_a [CH₂CH(CH₃)O]_b H；R' 和 R'' 中的一个基团可以是月桂基，另一个基团的分子量是 1000-5000，

- a 是 9-115，优选地是 10-114，
- b 是 0-50，优选地是 0-49，
- x 是 133-673，优选地是 388-402，
- y 是 25-0.25，优选地是 15-0.75。

聚二甲基硅氧烷可以在挥发性硅氧烷中的分散体形式使用，该分散体含有 1-20 % (体积) 聚二甲基硅氧烷。

这些聚二甲基硅氧烷可选自环二甲基硅酮和聚二甲基硅氧烷共聚醇，如 Dow Corning 公司的 DC 3225C，或是月桂基聚二甲基硅氧烷共聚醇，如 Dow Corning 公司的 DC Q2-5200。

还涉及 Rhone-Poulenc 公司的 Mirasil DMCO 或 TH. Goldschmidt AG 公司的鲸蜡基聚二甲基硅氧烷共聚醇。

本发明组合物可以含有最多 25 % (重量) 这样一种表面活性剂。

本发明组合物还可含有有机防晒剂，例如像：

CTFA 名称	商品名	出售公司
3-二苯甲酮	Uvinul M-40	BASF
4-二苯甲酮	Uvinul MS-40	BASF
8-二苯甲酮	SPECTRA-SORB UN-24	American Cyanamid
甘油基 PABA	NIPA GMPA	Nipa Labs
氯双苯丙烯酸辛酯	UVINUL N-539 SG	BASF
辛基二甲基 PABA	ESCALOL 507	ISP
甲氧基肉桂酸辛酯	PARSOL MCX	Givaudan/Roux
水杨酸辛酯	UVINUL O-18	BASF
PABA	No. 102	Merck
2-苯基苯并咪唑-5-磺酸	EUSOLEX 232	Merck
3-(4-甲基亚苄基)樟脑	EUSOLEX 6300	EM Ind.
4-异丙基二苯甲酰基甲烷	EUSOLEX 8020	EM Ind.
丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷	PARSOL 1789	Givaudan /Roux
氯双苯丙烯酸乙酯	UVINUL N-35	BASF

作为防晒剂还可以使用 Directive Europeenne N° 76/768/CEE 及其附录中批准的任何化合物。

本发明组合物还可以含有无机防晒剂，如平均粒径为 1-300 毫微米的颗粒状氧化锌，平均粒径为 1-300 毫微米的颗粒状氧化铁和平均粒径为 1-100 毫微米的颗粒状二氧化硅。

这些组合物还可以含有添加剂，如：

- 防腐剂，例如对羟基苯甲酸酯；
- 抗氧化剂，如丁基羟基甲苯；
- 润湿剂，如甘油、山梨糖醇、邻苯二甲酸二丁酯、明胶或聚乙二醇，

例如 PEG 200-600；

- 缓冲溶液，如乳酸和氢氧化钠或三乙醇胺的混合物；
- 蜡，如蜂蜡或石蜡；

- 植物提取物;

- 防腐剂, 如对羟基苯甲酸甲酯、乙酯、丙酯和丁酯, 苯甲酸钠、GERMABEN(商品名)或任何化妆品组合物中常用的可防止细菌或霉菌繁殖的化学试剂, 在这些组合物中一般加入量高达 0.01-3 % (重量)。一般要调整这些产品的量以防止细菌、霉菌或酵母在这些化妆品组合物中繁殖。另外, 有时还可以使用像碳水化合物或盐之类的改变水活性和大大提高渗透压的试剂来替代这些化学试剂。

构成本发明主题的化妆品组合物还可以含有固定树脂。这些固定树脂的浓度一般是 0.01-10 %, 优选地是 0.5-5 %。构成作为本发明主题的化妆品组合物的组成部分的固定树脂优选地选自以下树脂: 丙烯酸酯/丙烯酰胺共聚物、聚乙烯甲醚/马来酸酐共聚物、乙酸乙烯酯/巴豆酸共聚物、辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁基氨基乙酯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯基吡咯烷酮和甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮和乙酸乙烯酯(VA)共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯醇和巴豆酸共聚物、聚乙烯醇和马来酸酐共聚物、羟丙基纤维素、羟丙基瓜耳胶、聚苯乙烯磺酸钠、聚乙烯基吡咯烷酮/甲基丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸三元共聚物、聚(甲基乙烯基醚-马来酸)的一甲基醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙二醇共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙二醇/聚磺基间苯二甲酸钠共聚物及它们的混合物。这些固定树脂还可以含有已接枝官能化聚有机硅氧烷结构单元, 如专利 WO 95/06079 所描述的。

优选地, 固定树脂将是以下类型的树脂: 聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙烯基吡咯烷酮与甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮与乙酸乙烯酯(VA)共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙二醇共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚乙二醇/聚磺基间苯二甲酸钠共聚物及它们的混合物。

这些固定树脂优选地分散或溶解在所选赋形剂中。

构成本发明主题的化妆品组合物还可以含有起保护作用的聚合衍生物。

这些聚合衍生物的量可以是约 0.01-10 %, 优选地为约 0.1-5 %, 更优选地是约 0.2-3 % (重量), 这些试剂例如是:

· 纤维素衍生物, 如纤维素羟基醚、甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙

基甲基纤维素、羟丁基甲基纤维素

- 接枝到聚亚烷基主链上的聚乙烯酯，如接枝到聚氧化亚乙基主链上的聚乙酸乙烯酯(EP-A-219 048)

- 聚乙烯醇

- 在以对苯二甲酸乙二醇酯和/或对苯二甲酸丙二醇酯和聚氧乙烯对苯二甲酸酯链节为主的聚酯共聚物中，对苯二甲酸乙二醇酯和/或对苯二甲酸丙二醇酯(结构单元数)/聚氧乙烯对苯二甲酸酯(结构单元数)摩尔比是约 1/10 至 10/1，优选地是约 1/1 至 9/1，聚氧乙烯对苯二甲酸酯中的聚氧乙烯单元分子量是约 300-5000，优选地是约 600-5000(US-A-3 959 230、US-A-3 893 929、US-A-4 116 896、US-A-4 702 857 和 US-A-4 770 666);

- 由乙氧基化烯丙醇、对苯二甲酸二甲酯和 1,2-丙二醇经磺化得到的磺化聚酯低聚物具有 1-4 个磺化基团(US-A-4 968 451);

- 以对苯二甲酸丙二醇酯和聚氧乙烯对苯二甲酸酯结构单元为主要成分的并由乙基、甲基结构单元封端的聚酯共聚物(US-A-4 711 730)，或由烷基聚乙氧基基团(US-A-4 702 857)或阴离子的磺基聚乙氧基(US-A-4 721 580)或阴离子的磺基芳酰基(US-A-4 877 896)封端的聚酯低聚物;

- 由数均分子量为 300-4000 的聚酯与具有异氰酸酯端基的预聚物经反应而得到的聚酯-聚氨酯，所述聚酯是由己二酸和/或对苯二甲酸和/或磺基间苯二甲酸与分子量小于 300 的二醇得到的，而所述预聚物是由分子量为 600-4000 的聚氧化亚乙基二醇与二异氰酸酯得到的(FR-A-2 334 698);

- 乙氧基化的单胺或聚胺，乙氧基化的胺聚合物(US-A-4 597 898 和 EP-A-11 984)

- 间苯二甲酸、硫代丁二酸二甲酯和二甘醇经缩合所得到的磺化聚酯低聚物 (FR - A - 2236926) 。

还可使用增塑剂改善构成本发明主题的化妆品组合物的性能。这种增塑剂可以是该配方的 0.1-20 %，优选地是 1-15 %。在特别有效的增塑剂中，可以提及己二酸酯、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、壬二酸酯、硬脂酸酯、硅氧烷共聚醇、乙二醇、蓖麻油或它们的混合物。

同样有利的作法是往这些组合物中加入金属螯合剂，更具体地是钙螯合剂，如柠檬酸根离子，或加入软化剂，如化妆品工业这方面所使用的硅

氧烷或油类或脂肪(矿物油、脂肪酸酯、甘油三酯、硅氧烷等)。

也可以加入水溶性或水可分散的聚合物,如胶原蛋白或某些动物或植物蛋白质非致过敏的衍生物(例如小麦蛋白质水解产物)、天然水解胶体(瓜耳胶、刺槐豆胶、刺云实荚蒾胶等)或由发酵方法得到的水解胶体,如合成生物聚合胶,和这些多糖类衍生物,如改性的纤维素(例如羟乙基纤维素或羧甲基纤维素),或瓜耳胶或刺槐豆胶衍生物,如它们的阳离子衍生物或非离子衍生物(例如羟丙基瓜耳胶)或阴离子衍生物(羧甲基瓜耳胶和羧甲基羟丙基瓜耳胶)。

在这些化合物中可以配合加入如碳酸钙之类的无机粉末或颗粒,如二氧化硅之类的呈粉末状或胶体状的无机氧化物(粒径小于或约为1微米,有时是几十毫微米),通常作为防汗剂使用的铝盐、高岭土、滑石、粘土及它们的衍生物等。

为了提高消费者使用该组合物的乐趣,在这些组分中一般加入一种或多种香料、染色剂,其中可以列举在化妆品指南的1976年7月27日的 Directive Europeenne N° 76/768/CEE 附录 IV(“在化妆品中允许使用的染色剂表”)中描述的产品,和/或如颜料之类的遮光剂。

最后,该组合物还可以含有如交联聚丙烯酸酯(由 GOODRICH 公司出售的 CARBOPOL)之类的粘胶聚合物或胶凝聚合物,如羟丙基纤维素或羧甲基纤维素之类的纤维素衍生物,瓜耳胶及其衍生物,刺槐豆胶、刺云实荚蒾胶或决明胶、合成生物聚合生胶、藻酸盐、角叉菜胶或如脱乙酰壳多糖之类的壳多糖衍生物,它们可单独或组合使用,或如专利 WO 92/16187 所描述的,采用疏水基团改性的与聚合物骨架共价相连的一般呈水溶性聚合物形式的上述化合物,其中还含有水以便使该配方总组分达到100%。

为了控制钙和镁的硬度,构成本发明主题的化妆品组合物还可以含有约0.1-7%(重量)聚合分散剂,这些试剂例如是:

· 水溶性的聚羧酸盐,其分子量为约2000-100,000,它们是由如丙烯酸、马来酸或酸酐、富马酸、衣康酸、乌头酸、中康酸、柠康酸或亚甲基丙二酸之类的烯属不饱和羧酸经聚合作用或共聚作用得到的,更优选是分子量约2000-10,000的聚丙烯酸酯(US-A-3 308 067),分子量约5000-75,000的丙烯酸与马来酸酐的共聚物(EP-A-66 915);

· 分子量约 1000-50,000 的聚乙二醇。

以下实施例说明本发明，但并没有限制其保护范围。

实施例

实施例 1 - 用以二氧化硅为主要成分的处理剂制备本发明颗粒分散体 起始颗粒的制备

在 1300 克 1.73 摩尔/千克氯氧化钛溶液中相继加入下述化合物：

- 121 克 36 % 氢氟酸，
- 15.14 克柠檬酸，
- 1562 克净化水，
- 10.30 克(3.6%/TiO₂)粒径为 5-6 毫微米的锐钛矿型晶种。

将该混合物加热到沸腾，并保持沸腾 3 小时。

接着过滤该溶液，所得到的颗粒用水洗涤直到完全除去氯化物为止。
将这些颗粒再分散到 pH 9 溶液中(通过加入氢氧化钠控制)，其干提取物为 20 % (重量)。

采用 TEM 测量的粒径是 60 毫微米。X 射线衍射分析表明这些颗粒以完全呈锐钛矿型的二氧化钛为主要成分。

密度是 2.52(Vi=0.14 cc/g)。

采用 BET 方法测量在脱气温度 150 °C 下干燥的分散体颗粒的比表面积是 300 米²/克。

用二氧化硅处理颗粒

在搅拌下往 750 克去离子水中加入 750 克上述分散体。

将得到的混合物转移到反应器中，并将温度升至 90 °C。通过加入氢氧化钠将 pH 调节到 9。

连续并同时向反应器中加入含有相当于 30 克 SiO₂ 和 80 克/升硫酸溶液的硅酸钠溶液(335 克/升 SiO₂ 的溶液)。将碱金属硅酸盐溶液的流量固定在 2 毫升/分钟，加入硫酸将 pH 调整到 9。

加入反应物后，其温度保持在 90 °C 达 2 小时。

冷却后，离心该分散体。所得到的滤饼用水洗涤三次，然后再将滤饼再分散到 pH = 8.5 的溶液中，其固体含量为 40 % (重量)。

得到的颗粒性质

采用 TEM 测量的粒径是 60 毫微米。

用 BET 方法测量在温度 150 °C 真空下干燥 4 小时的分散体颗粒的比表面是 140 米²/克。

用 X 射线荧光测量的 SiO₂ 含量以二氧化钛计是 19 % (重量)。

密度是 2.2。

粘度是 750 mPa·s。

分散指数是 0.45。该分散体特别稳定：一个月后，分散指数的测量值仍保持在 0.45。

实施例 2 - 用以二氧化硅和氢氧化铝为主要成分的处理剂制备本发明颗粒分散体

起始颗粒与实施例 1 中的相同。

用二氧化硅和氧化铝、氢氧化铝或氢氧化氧铝处理颗粒

在一个配置搅拌器的反应器中加入 750 克起始分散体。然后加入 750 克净化水，并将温度提高到最高 90 °C。加入氢氧化钠将该分散体的 pH 调节到 9。

首先，连续并同时加入含有相当于 22.5 克 SiO₂ 和 80 克/升硫酸溶液的硅酸钠溶液(335 克/升 SiO₂ 溶液)，其量以使 pH 保持在 9。将硅酸钠溶液的流量固定在 2 毫升/分钟。在 90 °C 熟化 1 小时。

然后，在 pH9 和在 90 °C 下连续地加入含有相当于 7.5 克 Al₂O₃ 的铝酸钠水溶液(240 克/升 Al₂O₃ 溶液)。铝酸盐溶液的流量是 2 毫升/分钟，同时加入 6N 硫酸水溶液将该 pH 调节到 9。

当加完这些反应剂后，在 90 °C 进行熟化 2 小时，接着冷却该分散体。

离心所得到的分散体。得到的滤饼用水洗涤 3 次，再分散。

通过加入 H₂SO₄ 将分散体的 pH 调节到 7.5，它的干提取物含量是 30 % (重量)。

所得到颗粒的性质

采用 TEM 测量的粒径是 60 毫微米。

用 BET 方法测量在温度 150 °C 真空下干燥的分散体颗粒的比表面是

135 米²/克.

用 X 射线荧光测量的 SiO₂ 含量为 14.9 % (重量), Al₂O₃ 含量为 5 %.

粘度是 750 mPa·s .

密度是 2.15 .

分散指数是 0.45 . 该分散体特别稳定: 一个月后, 分散指数的测量值仍保持在 0.45 .

实施例 3-稳定性与实施例 2 分散体 pH 的关系

通过加入硫酸或氢氧化钠改变实施例 2 分散体的 pH . 与每个 pH 相关的分散指数汇集于下表.

pH	分散指数
5.5	0.43
6.5	0.35
7.5(实施例 2)	0.45
8	0.31
10	0.31

观察到当 pH 为 5.5-10 时, 其分散指数仍低于 0.45 .

实施例 4-抗紫外线化妆品的制备

根据下述配方由实施例 3 的二氧化钛分散体制备抗紫外线化妆品组合:

CTFA	组分	%(重量)
环二甲基硅酮和聚二苯基二甲基硅氧烷	Mirasil C-DPDM	4
辛酸癸酸三甘油酯	Miglyot 812 N	4
棕榈酸辛酯	Crodamol OP	4
矿物油	mARCOL 82	5
PVP/二十碳烯	Antaron V 220	3
维生素 E 乙酸酯		0.3
硬脂酸甘油酯		
硬脂酸丙二醇酯		

异硬脂酸甘油酯	Hydrolactol 70	10
异硬脂酸丙二醇酯		
olleth 25		
ceteth 25		
cecyl 磷酸钾	Amphisol K	2
聚山梨酸盐 20	Tween 20	1
防腐剂	Germaben II	0.2
尿囊素		0.2
合成生物聚合胶	Rhodicare D	0.2
实施例 2 分散体		15.6(5%TiO ₂)
乳酸		适量 pH = 6.5
去离子水		适量 100

组合物光稳定性的测定

将待试验的化妆品组合物通过一个石英池加到 Sun-Test de Heraeus 仪器，并在温度 T 为 30 °C 下受到能量 E 为 500 瓦/米²作用 1 小时。

通过目视观察该配方颜色变化进行光稳定性比较。目视法未观察到该配方有任何变蓝。

试管中 SPF 指数测定(阳光保护因子)

使用 SPF290 光电比色计根据 “Cosmetics & Toiletries”, Vol. 107, N° 10, p. 119 中描述的方法测定了这个指数。

涂 2 毫克/厘米²时，SPF 指数是 20±2。

在该配方中二氧化钛颗粒分散指数的测定

分散指数是 0.45，即与配制前的二氧化钛颗粒分散指数相同。